

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: X2009192005

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

利用大孔吸附树脂分离甘油和 1,3-丙二醇

Use Macroporous adsorption resin to separate Glycerol and

1,3-Propanediol

黄玲凤

指导教师姓名: 方柏山 教 授

高 飞 教授

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2014 年 4 月

论文答辩日期: 2014 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 1,3-丙二醇的应用及其物理化学性质.....	1
1.2 1,3-丙二醇的合成工艺研究进展.....	2
1.2.1 化学法.....	2
1.2.2 微生物发酵法.....	3
1.3 1,3-丙二醇的分离提取技术.....	5
1.3.1 菌体及高分子物质的去除.....	6
1.3.2 1,3-丙二醇的粗分离.....	7
1.3.3 1,3-丙二醇的纯化与精制.....	11
1.4 大孔吸附树脂吸附法简介.....	12
1.4.1 大孔吸附树脂的孔结构.....	12
1.4.2 大孔吸附树脂的吸附性质.....	12
1.4.3 大孔树脂吸附效果的影响因素.....	14
1.4.4 大孔吸附树脂的应用方法.....	15
1.4.5 大孔吸附树脂的应用举例.....	16
1.5 本课题的研究意义及研究内容.....	17
1.5.1 研究背景与意义.....	17
1.5.2 课题研究内容.....	18
第二章 发酵液中分离提取 1,3 丙二醇的工艺研究.....	19
2.1 引言.....	19

2.2 材料与仪器.....	19
2.2.1 实验材料.....	19
2.2.2 实验仪器.....	19
2.2.3 实验步骤.....	20
2.3 实验结果与讨论.....	22
2.4 小结.....	23
第三章 1,3-丙二醇在大孔树脂上的平衡吸附研究.....	24
3.1 引言.....	24
3.2 材料及仪器.....	24
3.2.1 实验材料.....	24
3.2.2 实验仪器.....	25
3.3 实验步骤.....	25
3.3.1 大孔树脂预处理.....	25
3.3.2 利用静态吸附初步筛选大孔树脂.....	26
3.3.3 利用动态吸附实验最终筛选大孔树脂.....	26
3.3.4 检测样品的方法.....	27
3.3.5 实验结果与讨论.....	29
3.4 小结.....	34
第四章 1,3-丙二醇在树脂吸附床中的动态吸附与洗脱研究.....	35
4.1 引言.....	35
4.2 材料与仪器.....	35
4.2.1 实验材料.....	35
4.2.2 实验仪器.....	36
4.3 实验步骤.....	37
4.3.1 甘油和 1, 3-丙二醇的色谱行为.....	37
4.3.2 回归方程、相关系数及检出限.....	38
4.3.3 样品浓度的测定.....	40
4.4 实验结果与讨论.....	40

4.4.1 高径比对吸附效果的影响.....	40
4.4.2 高径比对洗脱效果的影响.....	42
4.4.3 洗脱剂浓度对洗脱效果的的影响.....	45
4.4.4 吸附流速对吸附效果的的影响.....	47
4.4.5 吸附流速对 1,3-丙二醇收率的影响.....	45
4.4.6 洗脱流速对洗脱效果的影响.....	47
4.5 本章小结.....	47
第五章 总结与展望.....	49
5.1 总结.....	49
5.2 展望.....	49
参 考 文 献.....	51
硕士在读期间科研成果.....	57
致 谢.....	58

CONTENTS

Chinese abstract.....	I
English abstract.....	II
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Application of physical and chemical properties of 1,3- propanediol	1
1.2 Advance of 1,3- propanediol synthesis.....	2
1.2.1 Chemical methods.....	2
1.2.2 Microbial fermentation.....	3
1.3 Extraction separation of 1,3- propanediol.....	5
1.3.1 Bacteria and the polymer material removal	6
1.3.2 Crude separation of 1,3- propanediol.....	7
1.3.3 Purification and refining of 1,3- propanediol.....	11
1.4 Brief introduction of resin adsorption method of macroporous adsorption	11
1.4.1 The structure of macroporous adsorption resin.....	11
1.4.2 The adsorption properties of macroporous adsorption resin.....	12
1.4.3 Affecting factors of adsorption efficiency	14
1.4.4 Application of macroporous adsorption resin.....	15
1.4.5 Application of macroporous adsorption resin.....	16
1.5 The research significance and the research content of this paper.....	18
1.5.1 Research background and significance	18
1.5.2 Research content.....	18
Chapter 2 Study on separation and extraction	
of 1,3-propanediol from fermentation liquid.....	19
2.1 Introduction.....	19
2.2 Experimental materials.....	19

2.2.1	Experimental materials.....	19
2.2.2	Experimental instrument.....	19
2.2.3	Experimental procedures.....	20
2.3	Experimental results and discussion.....	22
2.4	Summary	23
 Chapter 3 The equilibrium adsorption of 1, 3- propanediol onto		
macroporous resin.....		24
3.1	Introduction.....	24
3.2	Experimental materials.....	24
3.2.1	Experimental materials.....	24
3.2.2	Experimental instrument.....	25
3.3	Experimental procedures.....	25
3.3.1	Macroporous resin pretreatment.....	25
3.3.2	The preliminary screening macroporous resin by static adsorption.....	26
3.3.3	The dynamic adsorption experiments finally selected macroporous resin.....	26
3.3.4	Method of test samples.....	27
3.3.5	Experimental results and discussion.....	29
3.4	Summary.....	34
 Chapter 4 1, 3- propanediol in resin dynamic		
adsorption and elution of adsorbent bed.....		35
4.1	Introduction.....	35
4.2	Experimental materials.....	35
4.2.1	Experimental materials.....	35
4.2.2	Experimental instrument.....	36
4.3	Experimental procedures.....	36
4.3.1	Glycerol and 1, 3- propanediol chromatographic behavior.....	37
4.3.2	The regression equation, correlation coefficient and detection limit.....	38

4.3.3 The determination of sample concentration.....	40
4.4 Experimental results and discussion.....	40
4.4.1 Influence of height to diameter ratio on the adsorption effect.....	40
4.4.2 Effects of the ratio of height to diameter for the elution effect.....	40
4.4.3 Effect of eluant concentration and elution flow rate	43
4.4.4 Effect of adsorption rate on the adsorption effect.....	44
4.4.5 Effect of adsorption rate on the yield of 1,3-propanediol	43
4.4.6 Effect of flow rate on elution	46
4.5 Summary.....	47
Chapter 5 Summary and Outlook.....	49
5.1 Summary.....	49
5.2 Outlook.....	49
Reference	51
Publications.....	57
Acknowledgments.....	58

摘 要

1,3-丙二醇是一种重要的生产原料,应用领域广泛,可用做聚酯和聚氨酯的单体以及溶剂、抗冻剂以及保护剂等,也可用于合成医药和有机合成中间体。使用发酵法生产 1,3-丙二醇有利于环境保护。由于发酵液成分复杂,导致下游分离成本较高,成为 1,3-丙二醇生产的瓶颈。本论文研究利用大孔树脂分离 1,3-丙二醇和甘油,主要研究大孔树脂的性质,动态吸附洗脱 1,3 丙二醇的分离提取新工艺,主要结果如下:

(1) 在发酵液成分分析研究中,实验结果表明正丁醇为最佳稀释剂,可使除渣彻底,所得 1,3-丙二醇产品的纯度大于 93%,回收率大于 84%。

(2) 研究了 12 种大孔树脂对 1,3-丙二醇进行静态吸附研究,发现大孔树脂 H-103 分离甘油和 1,3-丙二醇的效果最好。

(3) 层析柱高径比最适值在 16.7 到 17.7 之间。当洗脱流速保持 1.5 mL/min 时,高径比为 17.7 时最有利于两者的分离,重叠部分较少,吸附率达到 90%。

(4) 洗脱剂为无水乙醇时,洗脱效果较好。相同洗脱剂浓度下,保持高径比相同,洗脱流速越小,越有利于两者的分离;当洗脱流速保持一致时,较大的高径比可以有利于两者的分离,重叠部分较少,吸附率达到 92%。

(5) 降低吸附流速的同时延长了 1,3-丙二醇和甘油的穿透点和吸附饱和点,但 1,3-丙二醇延长的时间较甘油延长的时间长,从而错开了两者的穿透点和吸附饱和点,对于两者的分离较有利,1,3-丙二醇产品的纯度大于 95%。

(6) 洗脱流速越小,分离效果越好。吸附流速过小,吸附时间就会增加,在实际应用中,应综合考虑来确定最佳吸附流速,既要使大孔吸附树脂的吸附效果好,又要保证较高的工作效率。

关键词: 大孔树脂; 预处理; 吸附分离; 1,3-丙二醇; 发酵

Abstract

1, 3- propanediol is an important raw material for production, which is widely used in polyester, solvent, antifreeze agent and protective agent. It can also be used as intermediates for pharmaceuticals and for organic synthesis. The use of fermentation to produce 1, 3- propanediol is favorable from the point view of environmental protection. The fermentation broth has a complex composition, results in high cost of downstream separation, which is the bottleneck of 1, 3- propanediol production. The separation of 1, 3- propanediol and glycerol by macroporous resin using dynamic adsorption and elution was studied.

In the analysis of fermentation broth composition, the experimental results indicated that *n*-butanol is the best diluent. It can remove slag thoroughly, the purity of 1, 3- propanediol product is 99.3% and the recovery rate is 84%.

Twelve resins were screened to adsorb 1,3-propanediol and H-103 resin was found to give the best result.

The optimal height to diameter ratio of the column for the separation of 1, 3- propanediol and glycerol is of 16.7 to 17.7. Fixed elution flow rate as 1.5 mL/min, the optimal height to diameter ratio of the column is 17.7 and the adsorption rate reached 90%.

Anhydrous ethanol was optimal eluent for separation. Low elution flow rate achieved the better separation of 1, 3- propanediol and glycerol with fixed eluent concentration and height to diameter ratio. When the elution velocity is consistent, the high height to diameter ratio facilitated the separation of 1, 3- propanediol and glycerol, and the adsorption rate reached 92%.

Reducing the adsorption velocity delayed the saturation point and the penetration point of 1,3-PD and glycerol. However, the time of 1,3-PD was more prolonged than glycerol. The penetration point and the saturation point of 1,3-PD and glycerol were separated which is favorable for separation., The purity of 1,3- propylene glycol is above 95%.

Decreasing the flow rate benefited the separation. However, low flow rate increased the operation time. In the practical application, the optimal flow rate should be determined by both product purity and operation efficiency.

Key Words: Macroporous resin; pretreatment; adsorption separation; 1,3- propanediol; fermentation

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 1,3-丙二醇的应用及其物理化学性质

1,3-丙二醇是一种重要的生产原料，其应用领域与其它二元醇类似，主要用做聚酯和聚氨酯的单体以及溶剂、抗冻剂或保护剂等，也用于合成医药和用做有机合成中间体，广泛应用于地毯、工程塑料、服装面料等领域。近几年的研究表明^[2]，以 1,3-丙二醇为单体合成的聚酯(PTT)较之以乙二醇作单体的聚酯(PET) 具有许多更优良的特性及生物降解性，如尼龙样的弹性恢复（拉伸 20% 后仍可恢复原状），在全色范围内无需添加特殊化学品即能呈现良好的连续印染特性，抗紫外、臭氧和氮氧化合物的着色性、抗内应力、低水吸附、低静电以及良好的生物降解、可循环利用等，这些特性都显示出 PTT 的美好前景。因此，随着 PTT 的这些优良性质越来越受到关注，1,3-丙二醇被认为是具有广阔应用前景的化工原料，也越来越受到人们的重视。

1,3-丙二醇（1,3-propanediol，简称 1,3-PD）是一种无色、无味、透明的粘稠液体，具有吸湿性。常压下，其熔点为-27 °C，沸点为 214 °C；在 20 °C 和 101.3 kPa 下，粘度为 60.5 mPa·s，比重为 1.0554，比热容为 2.49 kJ kg⁻¹ °C⁻¹，汽化热为 711 kJ kg⁻¹。1,3-丙二醇可与水、醇、醚等多种有机溶剂混溶，稍溶于苯和氯仿。1,3-丙二醇的分子式为 C₃H₈O₂，分子量为 76，结构式如图 1.1 所示。

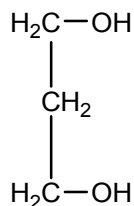


图 1.1 1,3-丙二醇的结构式

Fig. 1.1 The structural formula of 1,3-propanediol

1,3-丙二醇的分子结构具有典型的醇的化学性质：高温成酯和羧酸缩合，和异腈酸盐和聚氨酯酰氯化反应；在气相脱水，金属催化剂生成丙醛和丙烯醛，烯丙基醇；在强酸性催化剂，1,3-丙二醇与醛和酮二烷反应，和聚酯二元酸反应。

1.2 1,3-丙二醇的合成工艺研究进展

目前,有2种主要的1,3-丙二醇的生产方法:化学法和微生物发酵法。1948,美国壳牌公司就申请了丙烯醛水合的方法合成1,3-丙二醇的专利,并在20世纪六七十年代进行了工业化生产^[3]。20世纪80年代后期,德国德固赛公司开发了以丙烯醛制备1,3-丙二醇的工艺路线^[4]。1996年,壳牌公司发展了以环氧乙烷为原料生产1,3-丙二醇的工业化路线^[5]。

1.2.1 化学法

目前工业应用较为广泛的1,3-丙二醇生产方法是化学法,主要有三种方式:丙烯醛水合氢化法,环氧乙烷法,烯醛与醇醛缩合法。

1.2.1.1 丙烯醛水合氢化法

德国德固赛公司开发出的以丙烯醛为原料生产1,3-丙二醇的工业化路线^[4,6-8],主要反应步骤为:

a.丙烯醛催化水合生成3-羟基丙醛(3-HPA)



b.3-HPA催化加氢合成1,3-丙二醇

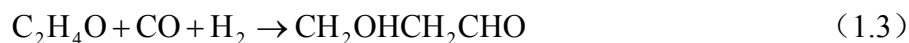


使用掺钠的离子交换树脂作水合催化剂,可使丙烯醛的转化率达到89.1%,3-HPA选择性达到85.1%;采用含有30%镍的镍/三氧化二铝/二氧化硅催化剂催化加氢生成1,3-丙二醇,可使杂质含量小于100 μg g⁻¹。丙烯醛氢化法容易掌握,技术简单,但催化剂和原料的成本较高。

1.2.1.2 环氧乙烷法

采用环氧乙烷合成1,3-丙二醇的技术有一步法和两步法。一步法:环氧乙烷在催化剂作用下与合成气(CO和H₂)制备3-HPA时即生成一部分1,3-丙二醇;两步法^[5]的反应步骤为:

a.环氧乙烷与CO和H₂反应生成3-HPA



b.3-HPA催化加氢制得1,3-丙二醇



环氧乙烷法产品成本低,原料易得,容易储运。但一步法和两步法都涉及 3-PHA, 3-HPA 作为中间体较不稳定,且有一定的毒性和污染性,此外催化剂的制备也较困难。

1.2.1.3 烯醛与醇醛缩合

在酸性催化剂存在下,甲醛,乙醛等醛类和烯烃加成得到 1,3-丙二醇或 1,3-二氧六环衍生物,烯烃醛缩合反应称为 Prins 反应^[11]。印度学者 chintamani 申请了采用甲醛和乙醛为原料制备 1,3-丙二醇的专利^[9]。在氢氧化钾催化剂,甲醛和乙醛第一缩合生成 3-羟基丙醛,氢氧化钾离子交换树脂去除后,3-HPA 在异丙醇铝催化还原成 1,3-丙二醇,产率为 90%。该方法原料易得,但是异丙醇铝的需求量很大,副产物多,成本高。

1.2.2 微生物发酵法

虽然化学方法对 1,3-丙二醇的工业化生产的主要方法,但由于其缺点,微生物发酵法已经引起了人们的注意。微生物发酵法以淀粉、葡萄糖或甘油等可再生资源为原料生产 1,3-PD,具有操作条件温和、副产物较少、环境污染小等优势^[10]。近年来,杜邦公司与杰能科公司研究了以葡萄糖为原料一步法发酵生产 1,3-PD 的工艺^[11,12];德国国家生物技术信息中心(GBF)的研究和开发以甘油为原料通过微生物发酵生产 1,3-丙二醇的工艺^[13]。国内,大连理工大学、厦门大学、清华大学和抚顺石化等单位对微生物发酵法也进行了深入的研究^[17-20]。目前,利用微生物发酵法生产 1,3-丙二醇的可分为两类。

1.2.2.1 以葡萄糖为底物生产 1,3-丙二醇

从自然界中分离的菌种无法直接利用葡萄糖生产 1,3-丙二醇。目前葡萄糖发酵生产 1,3-丙二醇有三种工艺:一步法、两步法和混合菌法。

一步法:杜邦和杰能科利用基因工程技术,将酿酒酵母的两个酶基因(GPD 和 GPP)转入大肠杆菌中克隆表达,可将葡萄糖转化成甘油,再将克雷伯氏菌的 *dhaB* 基因转入大肠杆菌中克隆表达,将甘油转化为 1,3-丙二醇^[21]。该技术的关键是构建通过组合使用两种微生物基因工程菌高产 1,3-丙二醇。马正等^[22]构建酵母将葡萄糖直接制备 1,3-丙二醇,但浓度很低,只有 1.5 g L^{-1} 。

两步法:先利用酵母菌等甘油生产菌将葡萄糖转化为甘油,然后利用 1,3-丙二醇生产菌将甘油转化为 1,3-丙二醇。曾安平等^[23]用重组大肠杆菌和 *K. pneumoniae* 通过两步法发酵葡萄糖生产 1,3-丙二醇,1,3-丙二醇浓度为 14 g L^{-1} 。修志龙^[24]和刘德华^[25]都申请了两步法发

酵生产 1,3-丙二醇的专利。

混合菌法：混合菌发酵是将甘油产生菌和 1,3-丙二醇产生菌混合培养，从而将葡萄糖转化为 1,3-丙二醇。Haynie 等^[26]采用 *S. cerevisiae* 与 *C. freundii* 进行混合发酵，仅得到浓度为 4.78 g L^{-1} 的 1,3-丙二醇。陈国等^[27]将 *C. krusei* 和 *K. pneumoniae* 进行混菌培养，采用葡萄糖和甘油共底物发酵生产 1,3-丙二醇，但转化效率并不高。由于两种菌的培养条件存在差异，对过程的优化和控制十分困难。

1.2.2.2 以甘油为底物发酵生产 1,3-丙二醇

能以甘油为底物发酵生产 1,3-丙二醇的菌种主要有克雷伯杆菌属 (*Klebsiella*)、柠檬酸菌属 (*Citrobacter*) 和梭状芽孢杆菌属 (*Clostridium*) 等。不同菌种发酵甘油产 1,3-丙二醇的生产能力见表 1.1^[28]。

表 1.1 发酵甘油产 1,3-丙二醇的菌种产能

Table 1.1 1,3-Propanediol production by glycerol fermentation strains

Microorganism	Glycerol consumed* (%)	T (h)	Product conversion yield (mol mol ⁻¹ glycerol)						
			1,3-PD	Acetate	Butyrate	Lactate	Succinate	Formate	Ethanol
<i>K. pneumoniae</i>	100	55	0.55	0.12	0	0.12	0.01	0.12	0.06
<i>C. freundii</i>	100	90	0.54	0.11	0	0.15	0.03	0.07	0.04
<i>E. agglomerans</i>	56	26	0.56	0.16	0	0.08	0.02	0.16	0.02
<i>C. butyricum</i>	100	28	0.64	0.07	0.10	0	0	0	0

* 初始甘油浓度 70 g L^{-1}

其中克雷伯氏肺炎杆菌 (*Klebsiella pneumoniae*) 和丁酸梭状芽孢杆菌 (*Clostridium butyrium*) 对甘油耐受力强，发酵速度快，具有较高的甘油转化率。克雷伯杆菌属于兼性菌，丁酸梭状芽孢杆菌则要求严格的厌氧条件。虽然克雷伯杆菌是发酵生产 1,3-丙二醇的良好菌种，但它属于条件致病菌，可能产生致病性，故在实际应用中受到一定限制。而丁酸梭状芽孢杆菌无毒无害，要求厌氧发酵，因此不必进行通氧、减少了染菌的可能性。本课题组正是采用丁酸梭菌厌氧发酵生产 1,3-丙二醇，并取得较好的效果。

目前，生物柴油是一种新的能源已引起了人们的广泛关注。在生物柴油生产的粗甘油将生产约 10%，与传统的石油能源消耗的增加，生产生物柴油将会大幅度上升，大量廉价的原料甘油发酵生产 1,3-丙二醇的微生物提供充足的原材料的出现，大大降低原材料成本。国内外已有较多的利用粗甘油发酵生产 1,3-丙二醇的研究。Himmi 等^[30]通过分批发酵转化

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”. Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库